

- Stevens, J. J.; Anderson, S. J. 1996. Orientation of trimethylphenylammonium (TMPA) on Wyoming montmorillonite: Implications for arene sorption. *Clays Clay Miner.*, **44**, 132-141.
- Tunceli, A.; Bag, H.; Turker, A. R. 2001. Spectrophotometric determination of some pesticides in water samples after pre concentration with *Saccharomyces cervisiae* immobilized on sepiolite. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **371**, 1134-1138.
- Tomlin, S.D.C. 2000. The Pesticide Manual. Twelfth edition. British Crop Protection Council, UK.
- Turnbull, A. B.; Harrison, R. M.; Williams, R. J.; Matthiessen, P. Boone, D. N.; Sheahan, D. A.; Mills, M. 1997. Assessment of the fate of selected adsorptive pesticides at ADAS Rosemaund. *Water Environn. Manag.*, **11**, 24-30.
- Valverde G. A.; Socias, V. M.; Gonzalez, P.E.; Villafranca, S. M. 1992. Adsorption of chlorpyrifos on Almeria soils. *Sci.Total Environ.*, **124**, 541-549.
- WHO. 1986. A general review of organophosphorus insecticides.
- Wilcock, R. J.; Northcott, G. L.; Nagels J. W. 1994. Mass losses and changes in concentration of chlorpyrifos and cis- and trans-permethrin applied to the surface of a stream. *Bull. Environ. Contamin. Toxicol.*, **53**, 337-343.
- Wu, L.; Green, R.L.; Liu, G.; Yates, M.V.; Pacheco, P.; Gan, J. Yates S. R. 2002. Partitioning and persistence of trichlorfon and chlorpyrifos in a creeping bent grass putting green. *J. Environ. Qual.*, **31**, 885-895.

VON "TYPISCH NORMALEN" ZU CIS-VACANTEN DIOKTAEDRISCHEN 2:1 ALUMOSCHICHTSILICATEN

K. Emmerich und F. Wolters

Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Stilleweg 2, D-30655 Hannover

Die Eigenschaften von Tonen werden bekanntlich durch das Gefüge und den Mineralbestand, d.h. insbesondere durch ihren Tonmineralbestand, bestimmt. Die technologischen Anwendungsmöglichkeiten der Tone sowie die diagenetische oder hydrothermale Umwandlung von Smectiten in Illite sind im Allgemeinen abhängig von der Struktur und der Kristallchemie der Tonminerale. Aus diesem Grund ist die Klassifikation und Nomenklatur der Schichtsilicate immer wieder ein aktuelles Problem in der Tonmineralogie (Warshaw & Roy 1961, Güven 1988, Zwyagin 2001). Die Beschreibung der Kristallstruktur sowie eine eindeutige Namensgebung der Minerale ist unerlässlich.

Ziel der Präsentation ist es, die für die eindeutige Nomenklatur der dioktaedrischen Smectite notwendigen Strukturmerkmale zu identifizieren.

Dioktaedrische Smectite sind 2:1 Schichtsilicate. Sie bestehen aus einer rhythmischen Folge von Schichtpaketen, die aus zwei Tetraederschichten und einer Oktaederschicht aufgebaut sind.

Durch Substitutionen der Tetraeder- und Oktaederionen entsteht ein Ladungsdefizit in den Schichtpaketen, das durch Kationen zwischen den Schichtpaketen in der sogenannten Zwischenschicht ausgeglichen wird. Unterschiedliche Minerale werden durch die Art und Anzahl der Substitutionen und damit durch die resultierende Schichtladung sowie deren Lokation definiert.

Sind 2/3 der Oktaederplätze mit dreiwertigen Aluminiumkationen besetzt, spricht man von dioktaedrischen Dreischichtsilicaten. Aufgrund der Verteilungsmöglichkeiten dieser Kationen in der Oktaederschicht unterscheidet man cis-vakante und trans-vakante Mineralvarietäten.

Smectite besitzen im Gegensatz zu Illiten eine turbostratische Fehlordnung. Dies ist der Grund, weshalb die Struktur der Oktaederschicht der Smectite nicht ohne weiteres mittels Röntgendiffraktometrie erkannt werden kann. Die hkl-Reflexe fehlen in den Diffraktogrammen der Smectite.

Erst Drits et al. (1995) haben bewiesen, dass die Struktur der Oktaederschicht mit der Dehydroxylierungstemperatur aller dioktaedrischen 2:1 Alumosilicate korreliert. Bis zu diesem Zeitpunkt war bekannt, dass Illite eher bei 500 °C dehydroxylieren, während Montmorillonite in den meisten Fällen bei 700 °C dehydroxylieren. Sie wurden als normale (typische) Illite und Montmorillonite bezeichnet (Cole 1955, Mackenzie 1957). Minerale, die ein entgegengesetztes Dehydroxylationsverhalten oder Doppelpeaks zeigten, wurden anormaler (atypischer) Illit bzw. Montmorillonit genannt. Nachfolgende Klassifikationen (Grim & Kulbicki 1961, Schultz 1969) lassen deshalb das Dehydroxylierungsverhalten und damit die Struktur der Oktaederschicht unbeachtet, wobei diese bereits nicht mehr gänzlich unbekannt war. Güven (1988) beschreibt in einem Review die Struktur der Oktaederschicht.

Bei trans-vakanten Mineralen ist sie C2/m und bei cis-vakanten Mineralen C2. Drits et al. (1995) haben gezeigt, dass bei dioctaedrischen 2:1 Schichtsilicaten mit vorwiegend cis-vakanten Oktaederschichten die Dehydroxylierung bei ca. 700 °C um 150-200 °C höher als bei Mineralen mit trans-Vakanzen ist.

Anhand der beschriebenen Strukturmerkmale ist es nun möglich, Smectite bezüglich der Oktaederschicht mit einem eindeutigen Namen zu benennen.

Außerdem werden Thesen für die praktische Bedeutung der Klassifikation der Smectite vorgestellt, die im weiteren Verlauf des Projektes bearbeitet werden sollen. Es ist z.B. denkbar, dass der Umwandlungsgrad von Smectiten während der Illitisierung anhand des Dehydroxyierungsverhaltens bzw. anhand des cv/tv-Verhältnisses bestimmt werden kann. Dies könnte von Bedeutung für Sicherheitsprognosen bei der Endlagerung radioaktiver Abfälle in tonigen Gesteinen sein.

- Cole, W.F. (1955) Interpretation of differential thermal curves of mixed-layer minerals of illite and montmorillonite. *Nature*, **175**, 384-385.
- Drits, V.A., Besson, G., and Muller, F. (1995) An improved model for structural transformations of heat-treated aluminous dioctahedral 2:1 layer silicates. *Clays and Clay Minerals*, **43**, 718-731.
- Grim, R.E. and Kulbicki, G. (1961) Montmorillonite: High Temperature Reactions and Classification. *The American Mineralogist*, **46**, 1329-1369.
- Güven, N. (1988) Smectites in *Hydrous phyllosilicates*. Bailey, S.W. (ed.), Mineralogical Society of America, 497-552.
- Mackenzie, R.C. (1957) The Differential Thermal Investigation of Clays. Mineralogical Society, London.
- Schultz, L.G. (1969) Lithium and potassium absorption, dehydroxylation temperature and structural water content of aluminous smectites. *Clays and Clay Minerals*, **17**, 115-149.
- Warsaw, C.M. and Roy, R. (1961) Classification and a scheme for the identification of layer silicates. *Geological Society of America Bulletin*, **72**, 1455-1492.
- Zvyagin, B.B. (2001) Current problems with the nomenclature of phyllosilicates. *Clays and Clay Minerals*, **49**, 492-499.

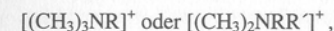
SORPTIONSEIGENSCHAFTEN ORGANOPHILER TONMINERALE

Heinz Fröschl

ARC Seibersdorf Research GmbH, A-2444 Seibersdorf, heinz.froeschl@arcs.ac.at

Der isomorphe Ersatz von Si^{4+} durch Al^{3+} in den Tetraederschichten bzw. der Ersatz von Al^{3+} durch Mg^{2+} oder Fe^{2+} in den Oktaederschichten bewirkt eine negative Überschussladung an der Tonmineraloberfläche, die durch den Einbau anorganischer Kationen (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) kompensiert wird. In wässrigen Systemen verleiht die Hydratation dieser Metallkationen der Mineraloberfläche eine hydrophile Natur. Demzufolge sind diese natürlichen Mineraloberflächen keine effektiven Adsorbentien für gering wasserlösliche (hydrophobe) organische Spezies, da diese mit dem hoch polaren Wasser nicht konkurrieren können. Durch den gezielten Einbau (Ionenaustausch) von bestimmten organischen Kationen, an Stelle der an den Austauschplätzen vorliegenden Metallkationen, kann die Oberfläche der Minerale verändert (hydrophobiert) werden.

Zum Einbau eignen sich quartäre Alkylammoniumionen der allgemeinen Form



wobei R und R' für aromatische oder Alkyl-Gruppen stehen.

Die interlamellare Anordnung ist von der Schichtladung abhängig, die Effizienz der Hydrophobierung (Organophilierung) wird von diversen Faktoren, wie Kationenaustauschkapazität, Austauschverfahren und Art der quartären Ammoniumsalze (Kettenlänge) beeinflusst.

Anhand von drei Beispielen soll die Wechselwirkung von umweltrelevanten Stoffen mit organophilen Tonmineralen demonstriert werden:

- Sorption chlorierter Phenole an unterschiedlich organophilen Tonmineralen
- Sorptions- und Desorptionsverhalten von Aflatoxin B₁
- Immobilisierung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Auf Grund der Vielzahl von möglichen tonorganischen Komplexen mit unterschiedlichster Qualität und Selektivität ergibt sich erhöhter Forschungsbedarf, um den jeweiligen Anforderungen entsprechend zielgerichtete, problemorientierte Lösungsansätze bieten zu können.